

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

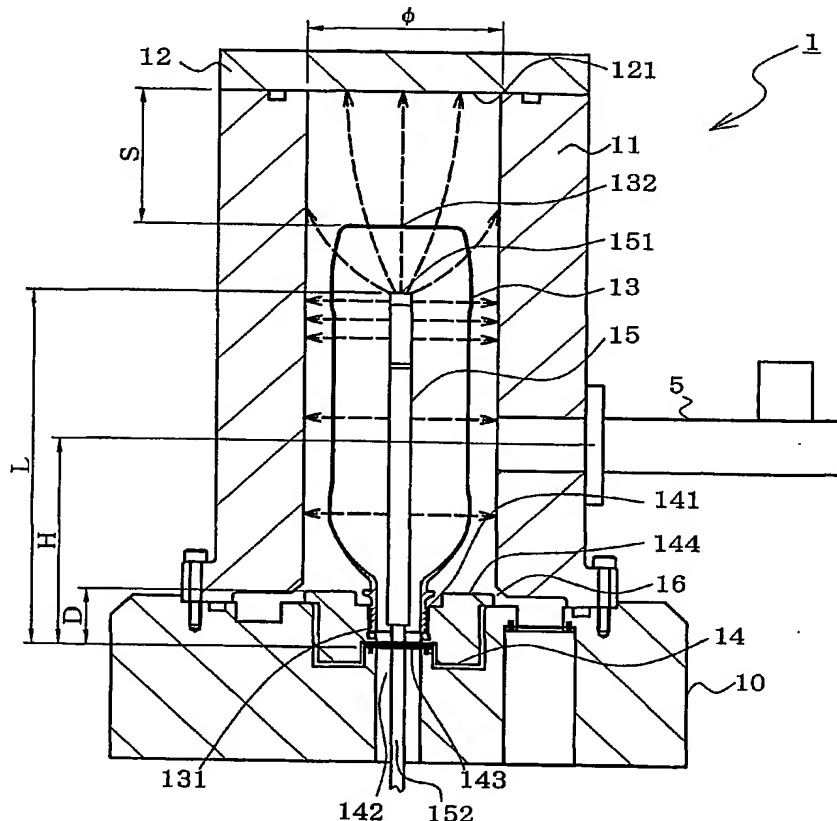
(10) 国際公開番号
WO 2004/092443 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 16/511, 1008522 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
B01J 19/08, B65D 23/02, H05H 1/46
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005202
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 12 日 (12.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-112134 2003 年 4 月 16 日 (16.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 小林 亮 (KOBAYASHI, Akira) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 山田 幸司 (YAMADA, Kouji) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: MICROWAVE PLASMA PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: マイクロ波プラズマ処理方法



(57) Abstract: A microwave plasma processing method capable of forming a uniform thin film on the surface of an untreated object, and a short-term processing. The microwave plasma processing method which introduces a microwave to a plasma processing chamber (1) to turn a processing gas into plasma and forms a thin film layer on a substrate (13) disposed in the plasma processing chamber (1), wherein the substrate (13) is fixed on an axis coaxial with the center axis of the plasma processing chamber (1), and the standing wave mode of microwave in the plasma processing chamber (1) is set to a TE mode or TEM mode at a portion extending from the mouth (131) of the substrate to the body (133), and to a mode where the TE mode and a TM mode coexist at the bottom (132) of the substrate.

(57) 要約: 処理対象の表面に均一な薄膜層を形成でき、しかも、短時間に処理することができるマイクロ波プラズマ処理方法を提供する。プラズマ処理室 1 にマイクロ波を導入し、処理用ガスをプラズマ化することにより、前記プラズマ処理室内 1 に配置

した基体 13 に薄膜層を形成するマイクロ波プラズマ処理方法において、前記基体 13 をプラズマ処理室 1 の中心軸と同軸上に固定し、前記プラズマ処理室内のマイクロ波の定

[続葉有]



並木 恒久 (NAMIKI, Tsunehisa) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

マイクロ波プラズマ処理方法

5 技術分野

本発明は、マイクロ波プラズマ処理方法に関し、特に、プラスチック容器に化学蒸着膜を形成するときに、プラズマを容器に均一に効率よく作用させることにより、容器に均一な薄膜層を短い処理時間にて形成できるマイクロ波プラズマ処理方法に関する。

10

背景技術

化学蒸着法（CVD）は、常温では反応の起こらない処理用ガスを用いて、高温雰囲気での気相成長により、処理対象物の表面に反応生成物を膜状に析出させる技術であり、半導体の製造、金属やセラミックの表面改質等に広く採用されている。最近では、CVDの中でも低圧プラズマCVDは、プラスチック容器の表面改質、特に、ガスバリア性の向上にも応用されつつある。

プラズマCVDは、プラズマを利用して薄膜成長を行うものであり、基本的には、減圧下において処理用ガスを含むガスを高電界の電氣的エネルギーで放電させることにより、解離、結合して生成した物質を、気相中又は処理対象物上で化学反応させることによって、処理対象物上に堆積させる方法である。

プラズマ状態は、グロー放電、コロナ放電及びアーク放電によって実現されるものであり、このうち、グロー放電の方式としては、直流グロー放電を利用する方法、高周波グロー放電を利用する方法、マイクロ波放電を利用する方法等が知られている。

25 これらの中で、マイクロ波放電を利用する方法は、装置の構成を極めて簡略化でき、また、装置内での減圧の程度も、プラスチック容器の内面を処理する場合には、マイクロ波放電がプラスチック容器内のみに発生するようにすればよいので、装置内全体を高真空に維持する必要がなく、操作の簡便さ、及び生産性の点で優れている。

30 プラスチック容器を対象としたマイクロ波プラズマ処理としては、たとえば、

5 ボトルを筒状のマイクロ波閉じ込め室に、マイクロ波閉じ込め室の中心軸と同軸に配置して、ボトルの内部とボトルの外部の空間を同時に排気し、かつ、所定の処理時間ボトルの内部に処理ガスを流入させるとともに、マイクロ波をマイクロ波閉じ込め室に導入し、マイクロ波閉じ込め室内のマイクロ波をTM共振モードとし、ボトル内部にプラズマを点火維持させて、ボトルを処理する方法が開示されている。

しかしながら、上記の方法では、マイクロ波閉じ込め室のプラズマ状態が不安定であり、また、閉じ込め室の軸方向にプラズマの強度分布が形成されるため、処理される容器上に均一な薄膜が形成できないといった問題があった。

10 また、プラズマ発光が生じにくく、処理時間が長くなる問題があった。さらに処理用ガスを供給するノズルが汚れやすいという問題があった。

本発明は上記課題に鑑み、処理対象の表面に均一な薄膜層を形成でき、しかも、短時間に処理することができるマイクロ波プラズマ処理方法の提供を目的とする。

15 発明の開示

この課題を解決するために、本発明者らは、鋭意研究した結果、プラズマ処理室内のマイクロ波の定在波を調整し、基体の処理面に対して垂直方向に電界を形成することにより、基体にプラズマを効率よく作用させることができること、及び基体の処理面において、電界強度をほぼ均一にできることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、プラズマ処理室にマイクロ波を導入し、処理用ガスをプラズマ化することにより、プラズマ処理室内に配置した基体に薄膜層を形成するマイクロ波プラズマ処理方法において、基体をプラズマ処理室の中心軸と同軸上に固定し、プラズマ処理室内のマイクロ波の定在波モードを、基体の口部から胴部までは、TEモード又はTEMモードとし、基体の底部は、TEモードとTMモードを共在させるマイクロ波プラズマ処理方法としてある。

このようにすると、電界がプラズマ処理室の中心軸上からプラズマ処理室の壁面に向かって生じるので、発生したプラズマは、処理室の中心付近から基体の内壁に向けて加速される。したがって、基体上に効率よく薄膜を形成できる。

30 また、基体表面上における電界強度をほぼ均一にすることができるので、プラ

ズマにより形成される薄膜層を均一なものとできる。

なお、本明細書において、基体の口部とは口部及びその周辺部を含む意味である。同様に、基体の胴部とは、胴部及びその周辺を、基体の底部とは、底部及びその周辺を含む意味である。

- 5 また、本発明の上記の処理方法においては、基体内部に、プラズマ処理室の中心軸上であって基体底部まで達しないように金属製の処理用ガス供給部材を挿入することが好ましい。

このように、プラズマ処理室の軸上に沿って金属製の処理用ガス供給部材を設けることで、プラズマ処理室内をいわゆる半同軸円筒共振系とすることができる。

- 10 この共振系においては、供給部材の一端から先端部の間では、マイクロ波の定在波モードをTEモード又はTEMモードにでき、また、供給部材先端部から先の供給部材がない領域では、TEモード及びTMモードが共在した状態にできる。

また、本発明では、プラズマ処理室に、マイクロ波を、プラズマ処理室の側面であって、基体の口部と底部の間の位置から供給することが好ましい。

- 15 このようにすると、プラズマ処理室内の電界強度分布が安定しやすく、マイクロ波のエネルギーを効率よく使用できる。また、プラズマ状態が安定化されるので、基体表面に形成される薄膜が均一になる。

また、本発明は、マイクロ波処理室に導入するまでのマイクロ波のモードを、TEモード又はTMモードとしている。

- 20 このようにすると、プラズマ処理室を上述した本発明におけるマイクロ波モードに効率よく変換される。

また、本発明では、基体内部の真空度を、基体外部の真空度より高くすることが好ましい。

- 25 このように、基体内部の真空度が高い状態でプラズマが発生すると、電界が基体の壁面付近に集中するため、薄膜層が効率よく形成される。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施形態に係るマイクロ波プラズマ処理装置の概略配置図である。

- 30 第2図は、本発明に係るマイクロ波プラズマ処理装置におけるプラズマ処理室

とマイクロ波発振器の接続形態の一例を模式的に示す概略配置図である。

第3図は、本発明の一実施形態に係るマイクロ波プラズマ処理装置のプラズマ処理室の概略断面図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のマイクロ波プラズマ処理方法をボトルの内面処理に適用した一実施形態について説明する。この実施形態におけるボトルとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルから形成された二軸延伸ブロー成形ボトルが挙げられる。

10 [マイクロ波プラズマ処理装置]

第1図は、本実施形態のマイクロ波プラズマ処理方法を実施するための装置の概略配置図である。

15 プラズマ処理室1には、処理室1内の排気を行い減圧状態に保持するための真空ポンプ2が排気管3を介して接続されている。また、マイクロ波発振器4がマイクロ波導入手段である導波管5を介して接続されている。なお、処理室からのマイクロ波反射量を最少に調節するために三本チューナ6を設けてもよい。

20 但し、チューナ6では、強制的に反射量を少なくできるだけであり、プラズマ処理室1内を優れた共振系にすることはできない。なお、以下に記したプラズマ処理装置を用いることによって、プラズマ処理室1内を優れた共振系とすることができ、チューナ6などの調節手段を用いなくとも効率のよい処理が可能となる。

マイクロ波発振器4としては、処理用ガスに作用してグロー放電を生じさせることができるマイクロ波を発振できるものであれば特に制限されず、一般に市販されているものを使用できる。

25 導波管5は、マイクロ波発振器4から発振されたマイクロ波を効率よく処理室1に伝達するものであり、使用するマイクロ波の波長に適したものを使用する。

ここで、マイクロ波発振器4と処理室1の接続形態としては、第1図に示すように導波管5を介してマイクロ波発振器4と処理室1を直接接続する以外にも、種々の接続形態があり、例えば、マイクロ波発振器4と処理室1の間を同軸ケーブル等を介して接続することもできる。そして、同軸ケーブルの接続位置を変更
30 することにより、処理室1に導入するまでのマイクロ波モードをTEモード又は

TMモードに変更することができる。

第2図に、マイクロ波発振器4と処理室1の接続形態の一例を示す。

第2図(a)及び(b)に示すように、処理室(チャンバ)1に接続された導波管5とマイクロ波発振器4との間を、同軸ケーブル50を介して接続することもできる。この場合、処理室1側とマイクロ波発振器4側に、それぞれ同軸導波管変換器51a、51bを備え、同軸ケーブル50と同軸導波管変換器51a、51bとを、アンテナ52a、52bを介して接続する。

そして、このとき、処理室1側のアンテナ52aの取付位置によって、処理室1に導入するまでのマイクロ波モードをTEモード又はTMモードに設定することができる。具体的には、第2図(a)に示すように、処理室1側のアンテナ52aを、導波管5(同軸導波管変換器51a)と直交する位置に取り付けることにより、処理室1に導入するまでのマイクロ波モードをTEモードにすることができる。

一方、第2図(b)に示すように、処理室1側のアンテナ52を、導波管5(同軸導波管変換器51a)と平行に取り付けると、処理室1に導入するまでのマイクロ波モードをTMモードにすることができる。

さらに、第2図(c)に示すように、マイクロ波発振器4に代えて、マイクロ波発振電源41を使用することもできる。この場合には、処理室1に接続された導波管5(マグネトロンマウント54)に取り付けられたマグネトロン53に、マイクロ波発振電源41から導出された高圧ケーブル53a及びヒータ線53bを接続することで、マグネトロン53のアンテナからのマイクロ波が処理室1に伝達される。

そして、この場合にも、第2図(a)及び(b)で示した同軸ケーブルのアンテナ位置の場合と同様に、マグネトロン53の接続位置を変えることにより、処理室1に導入するまでのマイクロ波モードをTEモード又はTMモードに設定することができる。すなわち、第2図(c)に示すように、マグネトロン53が導波管5(マグネトロンマウント54)と直交するように取り付けられることで、処理室1に導入するまでのマイクロ波モードをTEモードにすることができる。

一方、図示は省略するが、マグネトロン53が導波管5(マグネトロンマウント54)と平行に取り付けられると、マイクロ波モードはTMモードとなる。

以上のようにすると、チャンバと導波管 5 との接続部においては、第 2 図 (a) ~ (c) の矢印に示すように、電界方向はチャンバ壁に対して水平 (高さ方向) 又は垂直となる。

[プラズマ処理室]

5 第 3 図は、プラズマ処理室の概略断面図である。

プラズマ処理室 1 は、基台 10 に載設された中空のチャンバ 11 と、チャンバ 11 の上部に位置し、着脱可能な天蓋 12、及び処理対象であるボトル 13 を固定するボトル固定手段 14 により構成されている。チャンバ 11 の側面には、マイクロ波発振器 4 から発振されたマイクロ波をプラズマ処理室 1 に伝導するための導波管 5 が接続されている。

プラズマ処理室 1 は、いわゆるマイクロ波半同軸円筒共振系を形成している。すなわち、円筒形のチャンバ 11 によりプラズマ処理室 1 を形成するとともに、この軸上に導電性の処理用ガス供給部材 15 を、その端部が天蓋 12 まで達しない状態で設けた構成としてある。

15 ボトル 13 は、ボトル固定手段 14 により口部 131 を把持され、チャンバ 11 の軸上に固定されている。ボトル 13 の内部に、処理用ガス供給部材 15 を挿入してある。この状態で、真空ポンプ 2 によりボトル 13 の内外部を真空にし、ボトル 13 中心部に挿入された処理用ガス供給部材 15 から処理用ガスを供給し、処理室 1 側面からマイクロ波を供給する。

20 処理室 1 の内部を減圧するため、チャンバ 11 とボトル固定手段 14 の間には間隙 16 が設けられ、基台 10 を通して排気管 3 に接続されている。同様に、ボトル 13 内部を減圧するため、ボトル固定手段 14 に設けられた排気口 142 も排気管 3 に接続されている。

ボトル固定手段 14 は、チャンバ 11 の下側に位置しており、ボトルの口部 131 を把持するボトル把持部 141 と、ボトル 13 内を減圧するための排気口 142 と、ボトル把持部 141 の直下に位置し、排気口 142 を覆うように設けられ、処理室 1 の外にマイクロ波が漏洩することを防止するマイクロ波封止部材 143 を有している。

マイクロ波封止部材 143 としては、ボトル 13 内部の減圧工程を妨げないよう
30 うに気体を透過でき、かつマイクロ波を遮断できるもの、たとえば、SUS、A

1, Ti等よりなる金網等が使用できる。

5 ボトル固定手段14は昇降可能なロッド（図示せず）に接続されている。ボトル固定手段14にボトル13を着脱するときには、天蓋12を開き、ロッドを上昇させてボトル13（固定手段14）をチャンバ11の外側まで移動することができる。

処理用ガス供給部材15は、チャンバ11と同軸上であってボトル固定手段14を貫通し、ボトル13の内部に位置するように挿入され、所定の速度でガスを供給できるように処理ガス供給装置（図示せず）に、処理用ガス供給管152を介して接続されている。

10 供給部材15の太さや形状は、チャンバ径、ボトル形状から任意に決定される。

供給部材15を形成する材料には、SUS, Al, Ti等の金属が使用できる。ボトル13内面に化学蒸着膜を形成する場合は、多孔質の金属を用いると、得られる薄膜層の均一性がよく柔軟性及び可撓性も向上でき、生産性も向上できるため好ましい。

15 処理用ガス供給部材15には、一又はそれ以上のガス放出用の穴が形成されているが、この穴の位置、大きさ、数は任意に設定できる。

処理用ガス供給部材15の表面には、プラズマ処理によりボトル13内面に形成される膜と同種の膜が形成されていることが好ましい。

〔マイクロ波プラズマ処理方法〕

20 次に、本実施形態にかかるボトルの処理方法を具体的に説明する。

ボトル13をボトル固定手段14に固定する。このとき、天蓋12はチャンバ11から外されており、ボトル固定手段14は、ロッド（図示せず）によりチャンバ11内を上昇してチャンバ11の上部に位置している。

25 この状態において、ボトル13の口部を、ボトル把持部141に把持させ、ロッドを下降させてボトル固定手段14を所定位置に配置する。その後、天蓋12を閉じてチャンバ11内を密封して第3図に示す状態とする。

続いて、真空ポンプ2を駆動して、ボトル13の内部を減圧して、ボトル13の外部の真空度より高い状態にする。

30 ボトル13の内部の真空度がボトル13の外部の真空度より高い状態でプラズマを発生させると、プラズマがボトル13の壁面付近に集中するため、ボトル1

3 上に薄膜層を効率よく短時間で形成できる。

ボトル 1 3 内の減圧の程度は、処理用ガスが導入され、マイクロ波が導入されたときにグロー放電が発生する程度であればよい。具体的には、1～500 Pa、特に、5～200 Pa の範囲に減圧することがプラズマ処理の効率化を図る点で
5 好ましい。

なお、ボトル 1 3 の内部の真空度がボトル 1 3 の外部の真空度より高い状態であれば、プラズマ処理室 1 内を減圧してもよい。この場合、マイクロ波が導入されてもグロー放電が発生しないような減圧の程度、たとえば、1000～10000 Pa とする。

- 10 この減圧状態に達した後、処理用ガス供給部材 1 5 よりボトル 1 3 内に処理用ガスを供給する。

処理用ガスの供給量は、処理対象であるボトル 1 3 の表面積や、処理用ガスの種類によっても相違するが、一例として、容器 1 個当たり、標準状態で 1～500 cc/min、特に 2～200 cc/min の流量で供給するのが好ましい。

- 15 複数の処理用ガスの反応で薄膜形成を行う場合、一方の処理用ガスを過剰に供給することができる。たとえば、珪素酸化物膜の形成の場合、珪素源ガスに比して酸素ガスを過剰に供給することが好ましく、また窒化物形成の場合、金属源ガスに比して窒素あるいはアンモニアを過剰に供給することができる。

- 20 続いて、導波管 5 を通してプラズマ処理室 1 内にマイクロ波を導入する。導入するマイクロ波は、TEモード又はTMモードである。

導入するマイクロ波をTEモード又はTMモードとすることで、第3図において破線で示すプラズマ処理室のマイクロ波モードに効率よく変換される。

- 25 導入されたマイクロ波は、処理用ガスを高エネルギー状態にし、プラズマ状態にする。プラズマ化された処理用ガスは、ボトル 1 3 内面に作用し堆積することにより被覆膜を形成する。

- 本実施形態において、処理室 1 に導入されたマイクロ波は、プラズマ処理室 1 内において、TEモードの領域と、TEモード及びTMモードが共在する領域を形成する。具体的に、電界は、ボトル 1 3 の内部に処理用ガス供給部材 1 5 が挿入されている高さまで（ボトル口部 1 3 1 からボトル胴部 1 3 3 まで）は、処理
30 用ガス供給部材 1 5 からチャンバ 1 1 側壁に向けて垂直方向に発生する。一方、

処理用ガス供給部材先端部 1 5 1 から天蓋下面 1 2 1 においては、供給部材先端部 1 5 1 からチャンバ 1 1 側壁及び天蓋下面 1 2 1 に向けて、放射状に発生する（第 3 図中、破線で示す）。

ここで、TEモードとは、マイクロ波のプラズマ処理室内における定在波の状態が、電界の向きはプラズマ処理室の中心軸と垂直の方向であり、磁界の向きは処理室の中心軸と平行の方向である定在波の状態をいう。

また、TMモードとは、マイクロ波のプラズマ処理室内における定在波の状態が、電界の向きはプラズマ処理室の中心軸と平行の方向であり、磁界の向きは処理室の中心軸と垂直の方向である定在波の状態をいう。

10 特表 2 0 0 1 - 5 1 8 6 8 5 号に記載されている従来のマイクロ波処理装置においては、マイクロ波閉じ込め室におけるマイクロ波の定在波はTMモードであり、電界は閉じ込め室の中心軸と平行に形成されていた。したがって、ボトル内部で発生したプラズマは、主に閉じ込め室の中心軸と平行方向に電界の作用を受けるため、ボトル壁面にプラズマが効率よく作用していなかった。

15 また、閉じ込め室の中心軸と平行方向に、電界の強度分布を有するため、ボトルの処理面においてプラズマが不均一となりやすく、形成される薄膜層が不均一となりやすかった。

これに対し、本実施形態では、上述のように、プラズマ処理室 1 内において、TEモードの領域と、TEモード及びTMモードが共在する領域を形成させることにより、電界がプラズマ処理室 1 の中心軸上にある処理用ガス供給部材 1 5 からチャンバ 1 1 の壁面に向かっているので、発生したプラズマが処理室 1 の中心付近からボトル 1 3 の内壁に向けて加速される。したがって、ボトル 1 3 にプラズマが効率よく作用するので処理時間が短くなる。

25 また、電界はプラズマ処理室 1 の中心軸と垂直方向に電界の強度分布を有するため、ボトル 1 3 の内壁の位置が異なることによる電界強度の変動が比較的小さい。したがって、ボトル 1 3 の内壁のプラズマが均一であり、形成される薄膜も均一なものとなる。

なお、上記の実施形態において、TEモードに代えてTEMモードとしてもよい。

30 TEMモードとは、電界及び磁界の双方がプラズマ処理室の中心軸と垂直の方

向である定在波の状態をいう。

この場合、ボトル内壁近傍のプラズマをより効率的に励起することができるようになる。

- 5 マイクロ波の周波数は、処理用ガスに作用してグロー放電を生じさせることができる
 できれば、特に制限されないが、工業的に使用が許可されている周波数である、
 2. 45 GHz、5. 8 GHz、22. 125 GHz のものを用いることが好ましい。

- 10 マイクロ波の出力は、ボトル13の表面積や、処理用ガスの種類によっても相
 違するが、一例として、ボトル1個当たり、50～1500W、特に100～1
 000Wとなるように導入するのが好ましい。

また、処理時間は、ボトル13の表面積、形成させる薄膜の厚さ及び処理用ガスの種類等によって相違するため一概に規定できないが、プラズマ処理の安定性を図る上からは、一例として、ボトル1個当たり1秒以上の時間が必要である。コスト面から短時間であることが好ましい。

- 15 プラズマ処理を行った後、処理用ガスの供給及びマイクロ波の導入を停止するとともに、排気管3を通して空気を徐々に導入して、ボトル13の内外を常圧に復帰させる。その後、天蓋12を外し、ボトル固定手段14を上昇させ、プラズマ処理されたボトルをプラズマ処理室1外に取り出す。

- 20 本実施形態においては、ボトル固定手段14の上面144からマイクロ波封止部材143までの距離(D)を、0mm～55mmとすることが好ましく、特に、20mm～50mmとすることが好ましい。距離(D)をこの範囲にすることで、処理室1が優れた共振系を形成するため、マイクロ波による電界強度分布が安定する。したがって、プラズマの発生も安定化し、導入されたマイクロ波エネルギーの利用効率が向上する。

- 25 また、本実施形態において、マイクロ波の導入位置は、チャンバ11の側面からボトル口部131から、ボトル底部132の間の高さであることが好ましい。

特に、マイクロ波封止部材と、マイクロ波導入手段の接続位置との距離(H)が、下記の式の関係を満たすことが好ましい。

$$H = L - (n_2 \lambda / 2 + \lambda / 8 - 3) + \beta \text{ (mm)}$$

- 30 [n₂は、n₂ ≤ n₁ - 1 を満たす整数、λはマイクロ波の波長、βは基体の寸法

等による変動幅で±10mmであり、Lはマイクロ波封止部材と処理用ガス供給部材先端部との距離であって以下の関係を満たす。

A. $0 \leq D < 20$ の場合

$$L = (n_1 \lambda / 2 + \lambda / 8) - 3 + \alpha$$

5 B. $20 \leq D \leq 35$ の場合

$$L = (n_1 \lambda / 2 + \lambda / 8) - (-0.060D^2 + 4.2D - 5.7) + \alpha$$

C. $35 < D \leq 55$ の場合

$$L = (n_1 \lambda / 2 + \lambda / 8) - (-0.030D^2 + 2.1D - 2.1) + \alpha$$

「 n_1 は1以上の整数、 λ はマイクロ波の波長であり、 α は基体が電界に及ぼす影響他を考慮した変動幅で±10mmである。」」

上記の式は、実験の結果及びコンピュータプログラムによる解析の結果、得られた式である。この式により得られるHは、マイクロ波を導入することにより処理用ガスの供給部材15上に形成される電界強度分布の節の部分、すなわち、電界密度の低い部分を示している。この部分と同じ高さに導波管5を接続することにより、処理室1内で消費されずに導波管5を逆行する反射波を最少にすることができる。すなわち、導入したマイクロ波を効率よく処理用ガスのプラズマ化に利用することができる。

また、距離(L)が上記の関係式を満たすことで、導入されたマイクロ波によって処理室1内に形成される電界強度を全体的に向上することができ、また、電界強度分布を安定化することができる。したがって、導入したマイクロ波のエネルギーを効率よくプラズマの発生に使用でき、また、プラズマの状態が安定で均一なため、ボトル内部表面を均一に処理できる。

たとえば、周波数が2.45GHzであるマイクロ波を使用した場合、このマイクロ波の波長は約120mmである。ボトル固定手段14の上面144からマイクロ波封止部材143までの距離(D)を30mmとした場合、上記の式を満たし、安定したプラズマ発光が得られる距離(L)の値は、 60 ± 10 mm、 120 ± 10 mm、 180 ± 10 mm等である。

このときのマイクロ波封止部材と、マイクロ波導入手段の接続位置との距離(H)は、48mm、108mm、168mm等である。

30 これらのH及びLの値のうちから、処理対象であるボトル13の形状、大きさ

等に合わせて、可及的にボトル底部132に近い位置に、処理用ガスの供給部材の先端部151が位置する長さを選択することが、ボトル13全面に均一な厚みの蒸着膜を形成できるため好ましい。

たとえば、一般的な、容量500mmのボトル容器の処理には、距離(L)は、
5 170～190mmが好ましく、容量350mmのボトル容器の処理には、110～130mmとすることが好ましい。

なお、本実施形態において、導波管5の接続は一箇所としているが、上記の式を満たすHの位置に複数接続してもよい。

また、ボトル底部132から天蓋下面121までの距離(S)は、5mm～1
10 50mmであることが好ましい。この範囲にすることで、チャンバ11とマイクロ波の整合性を向上することができるため、処理室1内の電界強度分布をより安定化できる。特に、30mm～100mmであることが好ましい。

さらに、処理室1の内径φは40mm～150mmであることが好ましい。処理室1の内径をこの範囲にすることにより、処理室1の中心への電界集中効果が
15 が発揮され、より効果的である。特に、65mm～120mmが好ましい。

[処理対象ボトル容器]

本実施形態において、処理できるボトルとしては、プラスチックを原料とするボトルを挙げることができる。

プラスチックとしては、公知の熱可塑性樹脂、たとえば、低密度ポリエチレン、
20 高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン又はポリ4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン；エチレン、プロピレン、1-ブテン又は4-メチル-1-ペンテン等のα-オレフィンからなるランダム共重合体又はブロック共重合体等；エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体又はエチレン・塩化ビニル共重合体等のエチレン・ビニル化合物共重合
25 体；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS又はα-メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリル酸メチル又はポリメタクリル酸メチル等のポリビニル化合物；ナイロン6、ナイロン6-6、
30 ニロン6-10、ナイロン11又はナイロン12等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート又はポリエチレンナフタレート

等の

熱可塑性ポリエステル；ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリ乳酸等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で使用してもよく、また、二種以上を混合や多層化して使用してもよい。さらに、中間層として酸素吸収材や各種の水分や酸素バリア材を配した多層プラスチック容器であってもよい。

- 5 また、プラスチック以外の各種ガラス、陶器又は磁器；アルミナ、シリカ、チタニア又はジルコニア等の酸化物系セラミックス；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ケイ素又は窒化ジルコニウム等の窒化物系セラミック；炭化珪素、炭化ホウ素、炭化タングステン、又は炭化チタン等の炭化物系セラミック；ホウ化ケイ素、ホウ化チタン又はホウ化ジルコニウム等のホウ化物系セラミ
- 10 ック；ルチル、チタン酸マグネシウム、チタン酸亜鉛又はルチルー酸化ランタン等の高誘電セラミック；チタン酸鉛等の圧電セラミック；各種フェライト等にも適用することができる。

なお、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、ボトル以外のカップ等の一般的な容器、チューブ等の形状を有する基体の処理にも適用することが

15 できる。

[処理用ガス]

処理用ガスとしては、プラズマ処理の目的に応じて種々のガスを使用できる。

たとえば、プラスチック容器のガスバリア性向上などの目的には、薄膜を構成する原子、分子又はイオンを含む化合物を気相状態にして、適当なキャリアーガスとともに使用される。薄膜の原料となる化合物としては、揮発性の高いものである必要がある。

20

具体例として、炭素膜や炭化物膜を形成するには、メタン、エタン、エチレン又はアセチレン等の炭化水素類が使用される。

シリコン膜の形成には、四塩化ケイ素、シラン、有機シラン化合物又は有機シロキサン化合物等が使用される。

25

酸化物膜の形成には酸素ガス、窒化物膜の形成には窒素ガスやアンモニアガスが使用される。

また、プラスチックの表面改質の目的には、炭酸ガスを用いてプラスチックの表面に架橋構造を導入したり、フッ素ガスを用いてプラスチック表面にポリテトラフルオロエチレンと同様の特性、たとえば、非粘着性、低摩擦係数、耐熱性、

30

耐薬品性を付与することができる。

その他、チタン、ジルコニウム、錫、アルミニウム、イットリウム、モリブデン、タングステン、ガリウム、タンタル、ニオブ、鉄、ニッケル、クロム又はホウ素等のハロゲン化物（塩化物）や有機金属化合物が使用できる。

- 5 これらの処理用ガスは、形成させる薄膜の化学的組成に応じて、二種以上のものを適宜組み合わせて用いることができる。

一方、キャリアーガスとしては、アルゴン、ネオン、ヘリウム、キセノン又は水素等が適している。

産業上の利用分野

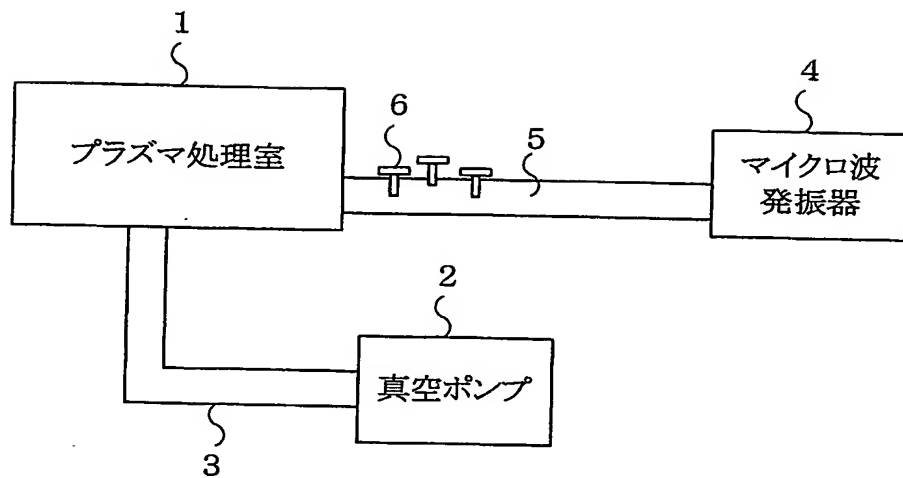
- 10 以上のように、本発明に係るマイクロ波プラズマ処理方法は、プラズマ処理室内のマイクロ波の定在波を調整し、基体の処理面に対して垂直方向に電界を形成すること、及び基体の処理面において、電界強度をほぼ均一にすることにより、基体の表面に均一な薄膜層を短時間に形成することができるマイクロ波プラズマ処理方法として有用である。

請 求 の 範 囲

1. プラズマ処理室にマイクロ波を導入し、処理用ガスをプラズマ化することにより、前記プラズマ処理室内に配置した基体に薄膜層を形成するマイクロ波プラズマ処理方法において、
 - 5 前記基体をプラズマ処理室の中心軸と同軸上に固定し、
前記プラズマ処理室内のマイクロ波の定在波モードを、前記基体の口部から胴部までは、TEモード又はTEMモードとし、
前記基体の底部は、TEモードとTMモードが共在するモードとしたことを特徴とするマイクロ波プラズマ処理方法。
 - 10
2. 前記基体の内部に、前記プラズマ処理室の中心軸上であって前記基体底部まで達しないように金属製の処理用ガス供給部材を挿入する請求の範囲第1項記載のマイクロ波プラズマ処理方法。
 - 15
3. 前記プラズマ処理室に、マイクロ波を、前記プラズマ処理室の側面であって、前記基体の口部と底部の間の位置から供給する請求の範囲第1項又は第2項記載のマイクロ波プラズマ処理方法。
 - 20
4. 前記マイクロ波処理室に導入するまでのマイクロ波のモードが、TEモード又はTMモードである請求の範囲第1項乃至第3項記載のマイクロ波プラズマ処理方法。
 - 25
5. 前記基体内部の真空度を、前記基体外部の真空度より高くした請求の範囲第1項乃至第4項記載のマイクロ波プラズマ処理方法。

第1図

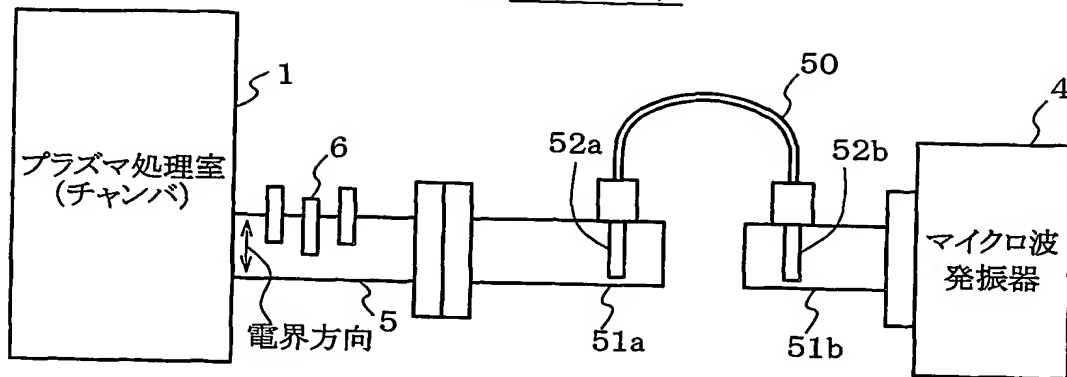
1/3



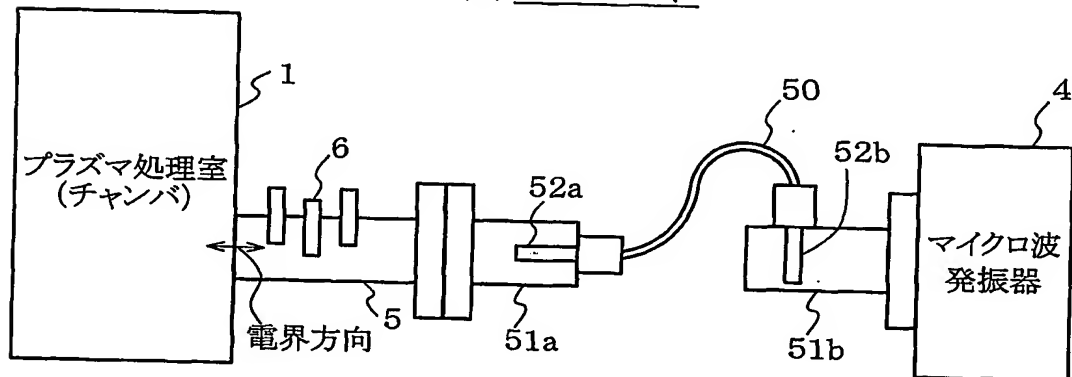
第2図

2/3

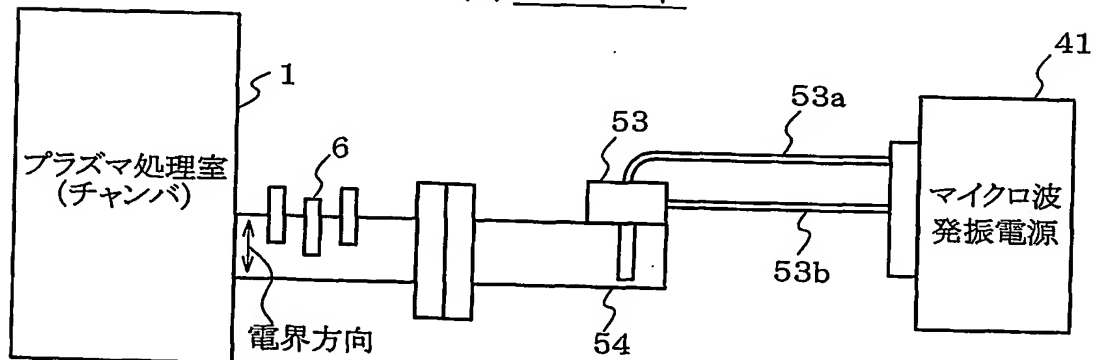
(a) TEモード



(b) TMモード

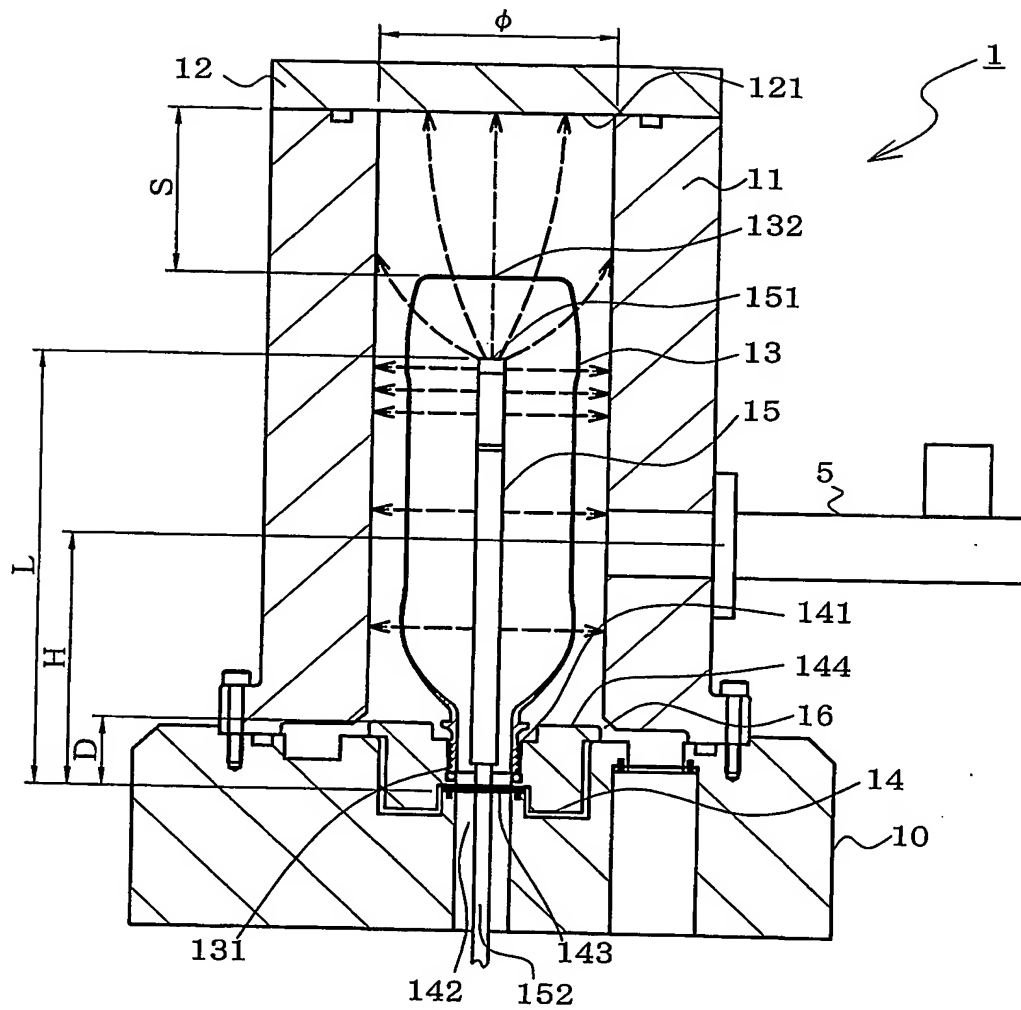


(c) TEモード



第3図

3/3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C16/511, B01J19/08, B65D23/02, H05H1/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C16/00-16/56, B01J19/08, B65D1/00-91/00, H05H1/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-518685 A (Tetra Laval Holdings & Finance S.A.), 16 October, 2001 (16.10.01), Full text & WO 99/17334 A1 & BR 9812701 A & EP 1019944 A1 & CN 1280705 A & MX 2000003141 A1 & RU 2199792 C2	1-5
A	JP 2002-153830 A (Hokkai Can Co., Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), Full text (Family: none)	1-5
	& AU 9891805 A & NO 200001654 A & CZ 200000999 A3 & KR 2001030823 A & TW 449623 A & US 6565791 B1	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 June, 2004 (14.06.04)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/511, B01J19/08, B65D23/02, H05H1/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/00-16/56, B01J19/08, B65D1/00-91/00, H05H1/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlusファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-518685 A (テトラ ラヴァル ホールディングズ アンド ファイナンス エス.アー) 2001.10.16 全文, & WO 99/17334 A1, & AU 9891805 A, & BR 9812701 A, & NO 200001654 A, & EP 1019944 A1, & CZ. 200000999 A3, & CN 1280705 A, & KR 2001030823 A, & MX 2000003141 A1, & TW 449623 A, & RU 2199792 C2, & US 6565791 B1	1-5
A	JP 2002-153830 A (北海製罐株式会社) 2002.05.28 全文, (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.06.2004

国際調査報告の発送日

29.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416